

**DERWENT-ACC-NO:** 1993-357028

**DERWENT-WEEK:** 199345

**COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD**

**TITLE:** **Prodn. of thin zinc oxide film for use in sensors etc. - involves heat treatment of substrate-coated soln. comprising lower aliphatic alcohol, zinc N-propoxide, zinc acetate dihydrate and ethanolamine(s)**

**PATENT-ASSIGNEE:** IDEMITSU KOSAN CO LTD[IDEK]

**PRIORITY-DATA:** 1992JP-0063437 (March 19, 1992)

**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>	<b>PAGES</b>	<b>MAIN-IPC</b>
JP <u>05262524 A</u>	October 12, 1993	N/A	003	C01G 009/02

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL-DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
JP 05262524A	N/A	1992JP-0063437	March 19, 1992

**INT-CL (IPC):** C01G009/02

**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 05262524A

**BASIC-ABSTRACT:**

**The process comprises; (a) mixing lower aliphatic alcohol and zinc n-propoxide and/or zinc acetate dihydrate and ethanolamines to prepare an application soln. for a zinc oxide thin film; (b) applying the soln. on a substrate; and (c) applying heat treatment to the soln..**

**The lower aliphatic alcohol pref. comprises methyl alcohol, ethyl alcohol, n-propyl alcohol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, isobutyl alcohol, sec. butyl alcohol, tert.-butyl alcohol, ethylene glycol monomethyl ether, or ethylene glycol monoethyl ether. The ethanolamines comprises; monoethanolamine, diethanolamine, or triethanolamine.**

**USE/ADVANTAGE - The obtd. thin zinc oxide film is used in sensors, surface wave devices, varistors, transparent electrodes, gamma-ray luminous materials. The application soln. has high concn. and good stability. The soln. produces a homogeneous and transparent thin zinc oxide film with good productivity.**

**CHOSEN-DRAWING:** Dwg.0/0

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-262524

(43)公開日 平成5年(1993)10月12日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 1 G 9/02

識別記号

庁内整理番号

A

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全3頁)

(21)出願番号 特願平4-63437

(22)出願日 平成4年(1992)3月19日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成3年9月25日  
社団法人日本化学会発行の「第22回中部化学関係学協会  
支部連合秋季大会講演予稿集」に発表

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 高橋 康隆

岐阜県岐阜市柳戸1の1 岐阜大学 工学  
部内

(72)発明者 大矢 豊

岐阜県岐阜市柳戸1の1 岐阜大学 工学  
部内

(72)発明者 斎木 久雄

岐阜県岐阜市柳戸1の1 岐阜大学 工学  
部内

(74)代理人 弁理士 大谷 保

(54)【発明の名称】 酸化亜鉛薄膜の製造方法

(57)【要約】

【目的】 均質かつ透明な酸化亜鉛薄膜を生産性よく、  
しかも大面積の基板上でも容易に形成しうる方法を開発  
すること。

【構成】 イソプロピルアルコール等の低級脂肪族アル  
コールと亜鉛n-ブロボキシド及び/又は酢酸亜鉛2水  
塩と、ジエタノールアミン等のエタノールアミン類とを  
混合して酸化亜鉛薄膜用塗布液を調製し、次いで該塗布  
液を基板に塗布したのち、300~1500°C程度で熱  
処理することにより、酸化亜鉛薄膜を製造する。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 低級脂肪族アルコールと亜鉛n-プロポキシドおよび/または酢酸亜鉛2水塩とエタノールアミン類とを混合して酸化亜鉛薄膜用塗布液を調製し、次いで該塗布液を基板に塗布したのち、熱処理することを特徴とする酸化亜鉛薄膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は酸化亜鉛薄膜の製造方法に関し、さらに詳しくは、本発明は、センサ、表面波デバイス、パリスタ、透明電極などの材料や、 $\gamma$ 線の発光材料などとして有用な均質で透明の酸化亜鉛薄膜を、高濃度かつ安定性のよい酸化亜鉛薄膜用塗布液を用いて生産性よく製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、酸化亜鉛薄膜は、光学的に透明で、圧電性やn-型半導体特性を有し、例えば表面波デバイス、パリスタ、透明電極などに有用な材料として注目されている。該酸化亜鉛薄膜はこのように利用価値が高いために、簡便で安価な薄膜の製造方法が望まれている。従来、金属酸化物薄膜の製造方法としては、気相法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの物理蒸着法や、気相化学反応法(CVD法)、化学輸送法、基板反応法などの化学反応法がよく用いられている。しかしながら、これらの気相法においては、生産性が低く、かつ大面積の基板上に薄膜を形成することが困難であるなどの欠点を有するため、溶液法を採用することが検討されている。

【0003】この溶液法については、例えば亜鉛などの高級脂肪酸塩やキレート化合物などを溶媒に溶解し、これに増粘剤を加えてスクリーン印刷用ペーストを製造する方法が提案されている(特開昭62-297470号公報)。しかしながら、この方法は増粘剤を用いる必要があり、かつ、スクリーン印刷用であるため、膜厚が厚く、例えば1μm以下の薄膜の製造は困難であるなどの欠点を有している。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情の下で、センサ、表面波デバイス、パリスタ、透明電極などの材料や、 $\gamma$ 線の発光材料などとして有用な、均質かつ透明の酸化亜鉛薄膜を生産性よく、しかも大面積の基板上でも容易に形成しうる方法を提供することを目的とするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために銳意研究を重ねた結果、低級脂肪族アルコールに対する溶解度の低い亜鉛n-プロポキシドや酢酸亜鉛2水塩を、特定のアミン類を添加して該低級脂肪族アルコールに高濃度に溶解させた塗布液を調製し、この溶液を基板に塗布して熱処理することにより、その

2

目的を達成しうることを見出した。本発明はかかる知見に基いて完成したものである。すなわち本発明は、低級脂肪族アルコールと亜鉛n-プロポキシドおよび/または酢酸亜鉛2水塩とエタノールアミン類とを混合して酸化亜鉛薄膜用塗布液を調製し、次いで該塗布液を基板に塗布したのち、熱処理することを特徴とする酸化亜鉛薄膜の製造方法を提供するものである。

【0006】本発明の方法においては、原料の亜鉛化合物として、亜鉛n-プロポキシド又は酢酸亜鉛2水塩あるいはこれらの混合物が用いられる。また、溶媒としては低級脂肪族アルコールが用いられる。この低級脂肪族アルコールとしては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-ブロピルアルコール、イソブロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどの炭素数1~5の脂肪族アルコールを挙げることができるが、これらの中で特にイソブロピルアルコールが好適である。また、上記溶媒はそれぞれ単独で用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

【0007】本発明においては、上記溶媒に対する亜鉛n-プロポキシドや酢酸亜鉛2水塩の溶解性を向上させるためにエタノールアミン類が用いられる。このエタノールアミン類としては、例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられるが、これらの中で特にジエタノールアミンが好適である。また、上記エタノールアミン類はそれぞれ単独で用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

【0008】本発明においては、まず上記低級脂肪族アルコールと亜鉛n-プロポキシドおよび/または酢酸亜鉛2水塩と上記エタノールアミン類とを混合して酸化亜鉛薄膜用塗布液を調製する。この塗布液の調製において、各成分の混合順序については特に制限はなく、任意の順序で混合を行ってもよい。また、混合時には必要に応じて加熱してもよいし、各成分を混合して均質溶液を調製したのち、溶媒を蒸発させて濃縮し、濃度を高めてもよい。

【0009】該塗布液における亜鉛n-プロポキシドおよび/または酢酸亜鉛2水塩の濃度については特に制限はなく、低濃度でもよいが、0.001モル/リットル以上が有利である。また、エタノールアミン類の添加量は、通常亜鉛n-プロポキシドおよび/または酢酸亜鉛2水塩の亜鉛1モルに対し、0.5モル以上になるよう選ばれる。さらに、上記塗布液には、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望に応じ酢酸などの酸や他のアミンのようなアルカリなどの添加剤、あるいは水を添加してもよいし、粘度などを調整する目的で他の有機溶媒を添加してもよく、さらには使用する溶媒に溶解する他の金属の化合物、例えばアルミニウム、インジウム、スズ、ビスマスなどの金属の化合物を添加してもよい。

3

【0009】このようにして調製された酸化亜鉛薄膜用塗布液は加水分解が起こりにくく、安定性に優れている。次に、この塗布液を基板上に塗布するが、この塗布方法については特に制限ではなく、溶液からの薄膜の形成に従来慣用されている方法、例えば、スプレー法、ディッピング法、スピンドルコート法などを用いることができる。基板上に設けられた塗膜は熱処理が施されるが、この熱処理は通常300～1500℃、好ましくは400～800℃の範囲で行われる。また、熱処理時間は10分ないし5時間程度で充分である。このようにして形成された酸化亜鉛薄膜はサイズの均一な酸化亜鉛粒子からなるため、透明性が良好であり、また、その膜厚は通常0.01～10μmの範囲である。本発明において用いられる基板については、塗布液及び熱処理に耐えるものであればよく、特に制限されず、例えば耐熱ガラス、石英ガラス、単結晶、セラミックス、プラスチックなどの基板を用いることができる。

## 【0010】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

## 実施例1

脱水イソプロピルアルコール20ミリリットルに、亜鉛n-アブロボキシド（高純度化学研究所製）1.83gを加えて懸濁液を得たのち、これにジエタノールアミン1.05gを添加することにより、透明均質な溶液を調製した。次いで、この溶液に耐熱ガラス基板（コーニング社製、7059）を浸漬し、6cm/分で引上げたのち、これを電気炉中で600℃、1時間焼成することにより、透明な酸化亜鉛薄膜を得た。得られた薄膜の厚みは 30

4

1回の引上げ回数当り50～55nmであった。また、得られた薄膜の比抵抗値は約800Ω·cmであった。

## 【0011】実施例2

実施例1で調製した溶液にアルミニウムイソブロボキシド0.06gを加えて塗布液を調製し、この塗布液から実施例1と同様にしてアルミニウムをドープした透明酸化亜鉛薄膜を得た。

## 【0012】実施例3

脱水イソプロピルアルコール20ミリリットルに、酢酸亜鉛2水塩約2.19gとジエタノールアミン1.05gを加えて透明で均質な塗布液を調製した。この溶液から実施例1と同様にして透明な酸化亜鉛薄膜を得た。

## 【0013】実施例4

実施例3において、ジエタノールアミンの代りにモノタノールアミン0.16gを用いた以外は、実施例3と同様にして透明な酸化亜鉛薄膜を得た。

## 【0014】比較例1

実施例1において、ジエタノールアミンの代りにジエチルアミンを用いたところ、沈澱が生じて均質な溶液が得られなかつた。この溶液を用いて実施例1と同様にして薄膜の製造を試みたが、透明な酸化亜鉛薄膜は得られなかつた。

## 【0015】

【発明の効果】本発明によれば、高濃度かつ安定性のよい酸化亜鉛薄膜用塗布液を用いて、均質で透明な酸化亜鉛薄膜を生産性よく製造することができる。本発明の方法によって製造される酸化亜鉛薄膜は、センサ、表面波デバイス、バリスタ、透明電極などの材料やγ線の発光材料などとして有効な利用が期待される。